基于氰胺锌的复合光催化剂的结构与可见光催化性能

荣凤鸣 王 誉 张 霞

（东北大学理学院化学系 沈阳 110819）

摘 要 应用锌盐与氨水以及单氰胺水溶液间配体交换反应，制备了氰胺锌(ZnNCN)颗粒。并通过在前驱体盐溶液中共混银盐，利用相同的配体交换反应过程，制备了氰胺银(Ag_2NCN)/ZnNCN 复合颗粒。利用 XRD、SEM、红外光谱（FT-IR）和紫外-可见（UV-Vis）吸收光谱对光催化剂的结构进行表征。结果表明，单一 ZnNCN 为花瓣状颗粒，宽禁带半导体材料(E_g=4.66 eV)。Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒形貌与单一 ZnNCN 和 Ag_2NCN 相比较有很大变化，2 种金属氰胺化物以弱的物理作用力结合形成异质结构，复合颗粒的光谱响应范围扩展至可见光区，禁带宽度 E_g=2.05 eV。以罗丹明 B 为光催化降解对象，研究了 ZnNCN、Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒在氙灯激发下的光催化活性。与单一 ZnNCN 以及 Ag_2NCN+ZnNCN 机械混合物相比，Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒表现出增强的光催化性能，表现为一级反应动力学特征。

关键词 可见光催化，氰胺锌，氰胺银，配体交换反应

中图分类号 TQ13 **文章编号** 0412-1961(200×)×-××-×

Structure and Visible-Light Induced Photocatalytic Activity of Zinc Cyanamide Based Photocatalysts

RONG Fengming, WANG Yu, ZHANG Xia

Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Correspondent：ZHANG Xia, professor, Tel: (024)83683429, Email:xzhang@mail.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21501023) and National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (No.201610145019)

Manuscript received 2017-04-11，in revised form 2017-05-09

ABSTRACT Semiconductor-based photocatalytic technology, using abundant and renewable sunlight as an induced light source represents an emerging successful technology to solve the global energy and environmental challenges. Considerable efforts have been paid to develop novel photocatalysts with good response to sunlight and high quantum conversion efficiency. In this work, single ZnNCN microparticles have been prepared by the ligand exchange reaction between zinc salt, ammonia and cyanamide. And Ag_2NCN/ZnNCN hetero structure has been also fabricated using the same ligand exchange process but mixing the silver salt with zinc salt together. Some means, such as XRD, SEM, Infrared spectroscopy (FT-IR) and Ultraviolet visible spectrometer (UV-Vis) were used to characterize the samples. The results showed that the single ZnNCN was flower-like particles with wide band gap (E_g=4.66eV). Compared with single ZnNCN, the Ag_2NCN/ZnNCN

资助项目国家自然科学基金项目 No.21501023 和国家级大学生创新创业训练计划项目 No.201610145019

收稿日期 2017-04-11 **定稿日期** 2017-05-09

作者简介 荣凤鸣，男，1996 年生，本科生

通讯作者 张霞，xzhang@mail.neu.edu.cn，主要从事金属-非金属杂化材料结构与性能研究

DOI 10.11900/0412.1961.2017.00126

composite particles presented different morphology with rough surface, and physical interaction was existed between two kinds of metal cyanamide for Ag_2NCN/ZnNCN composites. Because of the heterostructure, the light response spectrum for Ag_2NCN/ZnNCN composite particles was extended to the visible light region, and the band gap was changed to 2.05 eV. The photocatalytic activity of Ag_2NCN/ZnNCN composite particles in the degradation of Rhodamine B under Xenon irradiation was investigated, meanwhile, single ZnNCN and the mixture of Ag_2NCN and ZnNCN was also applied in the photocatalysis under same conditions for comparison. The apparently enhanced photocatalytic activity of Ag_2NCN/ZnNCN heterostructure was observed, and a first-order kinetic was observed.

KEY WORDS visible-light photocatalysis, zinc cyanamide, silver cyanamide, ligand exchange reaction

随着社会经济的发展，环境污染和能源匮乏已经成为人类面临的重要问题。光催化技术这一环境友好型技术的发现，为这些问题的解决提供了新的思路。Fujishima 和 Honda[1]于 1972 年首次报道了光照射下的 TiO_2 半导体电极具有分解水的功能，随后 Carey 等[2]报道了 TiO_2-水体系在紫外光照射下可以降解各种难降解的有机化合物。以 TiO_2 为代表的宽带隙半导体材料的光催化反应被广泛研究。但是，由于宽带隙半导体材料只能被紫外光激发，对太阳能利用率低，限制了其在生产生活中的实际应用，开发新型、高效的可见光催化材料，是当前光催化技术领域的研究热点[3~5]。

单氰胺离子($[NCN]^{2-}$)是由三原子组成的线性离子，可与多种金属形成金属-金属桥联化合物[6~10]。$[NCN]^{2-}$结构中的 C、N 原子以 sp^2 杂化形成离域的 π 共轭体系，其 HOMO 和 LUMO 轨道中电子离域特性与碳化物或者硫化物的电子结构特征更为相似[11,12]。$[NCN]^{2-}$具有 2 种不同电子结构状态：对称结构$[N=C=N]^{2-}$[11~17]和不对称结构$[N\equiv C-N]^{2-}$[18~21]。这 2 种结构类似苯环的共振结构，在光响应过程中，光生电子借助于 2 种共振结构之间的转换，实现电荷的有效迁移[22]，减少电子-空穴的复合，提高光催化剂的量子转换效率。因此，结构特征决定了金属氰胺配合物可能具有良好的可见光响应以及可见光催化性能。2013 年，Zhao 等[22]首次报道了纳米和微米尺寸的 Ag_2NCN 颗粒的光降解有机染料活性。2015 年，本课题组[23,24]合成了 TiO_2-Ag_2NCN 复合颗粒，利用复合颗粒独特的能带结构，发现其具有良好的光催化分解水产氢的能力。

目前，有关金属氰胺化物的报道多见于晶体结构合成，而对于其光催化性能研究报道较少。本工作采用简便的配体交换法合成了 ZnNCN ([Zn-N-C≡N])，对于 ZnNCN 的能带结构以及光催化活性进行了研究。为了扩展 ZnNCN 的光谱吸收范围至可见光区，合成了 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒，并对复合颗粒结构以及增强的可见光光催化活性进行了研究。

1 实验方法

1.1 光催化剂的制备

实验材料为 $AgNO_3$（纯度>99.8%）、$ZnNO_3$（纯度>99%）、氨水（质量分数 25%）、单氰胺水溶液(质量分数 50%)，以上试剂均为分析纯，使用前未进行处理。实验用水均为去离子水。

ZnNCN 的合成工艺为：称取 1.78 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，溶于 60 mL 去离子水；向该 $Zn(NO_3)_2$ 溶液中滴加 40 mL 3mol/L $NH_3 \cdot H_2O$，得到透明溶液；量取 80 mL 质量分数为 0.9%的单氰胺水溶液，滴加至上述透明溶液中，充分搅拌 30 min，得到白色 ZnNCN 颗粒，离心分离，洗涤，60 ℃ 真空干燥。

Ag_2NCN 的合成工艺为：称取 0.51 g $AgNO_3$ 溶于 30 mL 去离子水中，向该混合溶液中滴加 60 mL 3mol/L $NH_3 \cdot H_2O$，得到透明溶液，继续搅拌 20 min；然后，将 30 mL 质量分数为 0.9%的单氰胺水溶液滴加至上述透明溶液中，充分搅拌 30 min，得到暗黄色固体，离心分离，洗涤，60 ℃ 真空干燥。

Ag_2NCN/ZnNCN 复合光催化剂的合成工艺为：称取 0.51 g $AgNO_3$ 溶于 30 mL 去离子水中；另称取 1.78 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 60 mL 去离子水；将上述 2 种溶液充分混合均匀。向该混合溶液中滴加 60 mL 3mol/L $NH_3 \cdot H_2O$，得到透明溶液，继续搅拌 20 min；然后，将 30 mL 质量分数为 0.9%的单氰胺水溶液滴加至上述透明溶液中，充分搅拌 30 min，得到暗黄色固体，离心分离，洗涤，60 ℃ 真空干燥，得到暗黄色 Ag_2NCN/ZnNCN 复合光催化剂。

1.2 光催化剂的结构表征

采用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构（XRD, Cu Kα，管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 波长 0.15406 nm，石墨单色器），扫描步长 0.02°，扫描范围为 5°~ 90°；使用 EVO18 场发射扫描电子显微镜（SEM）观察样品的形貌；应用 VERTEX-70 型 Fourier 变换红外光谱仪测定样品的红外光谱，KBr 压片；利用 Lambda-35 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱，波长范围 200~800 nm。

1.3 光催化降解实验

以 80 mL 1×10^{-5}mol/L 的罗丹明 B (Rhodamine B)溶液为光催化降解对象，加入 80 mg 光催化剂，超声分散均匀。光照前，悬浮液在黑暗中磁力搅拌 30 min 以达到表面的吸附平衡。以 PLS-SXE300/300UV 型氙灯光源（300W）为激发光源，垂直照射反应母液，每隔 5 min 取 4 mL 悬浮液，高速离心分离后，上清液应用 TU-1900 型紫外-可见分光光度计测定罗丹明 B 溶液的吸光度，最大吸收波长为 566 nm，根据工作曲线确定罗丹明 B 溶液的浓度变化。

2 实验结果与讨论

2.1 ZnNCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的结构

本工作通过单氰胺离子($[NCN]^{2-}$)与 NH_3 分子间的配体交换反应，制备得到 ZnNCN 颗粒，合成过程的反应方程式如下：

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} \quad (1)$$

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + [NCN]^{2-} \rightarrow ZnNCN\downarrow + 4NH_3 \quad (2)$$

白色 ZnNCN 颗粒的 SEM 像如图 1a 所示。制备得到的 ZnNCN 呈片状，ZnNCN 片堆积形成漂亮的花瓣状结构。每一簇花辨状 ZnNCN 的颗粒尺寸小于 2 μm。图 1b 为单一 Ag_2NCN 颗粒的 SEM 像，可以观察到，单一 Ag_2NCN 颗粒为长方体形状。利用 Ag^+和 Zn^{2+}混合溶液的配体交换反应，制备得到的 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒 SEM 像如图 1c 所示。与单一 ZnNCN 颗粒(图 1a)相比，复合颗粒形貌发生很大变化，花瓣状结构消失、颗粒形状不规则且表面粗糙。EDS (图 1d)表明，复合颗粒含有 Zn 和 Ag，Zn 和 Ag 原子个数比约为 1:2。对比图 1a、b 和 c，在 2 种金属离子共存条件下，得到的复合的金属氰胺化物的形貌与单一 ZnNCN 和 Ag_2NCN 均有所不同，2 种金属氰胺化物掺杂形成异质结构。

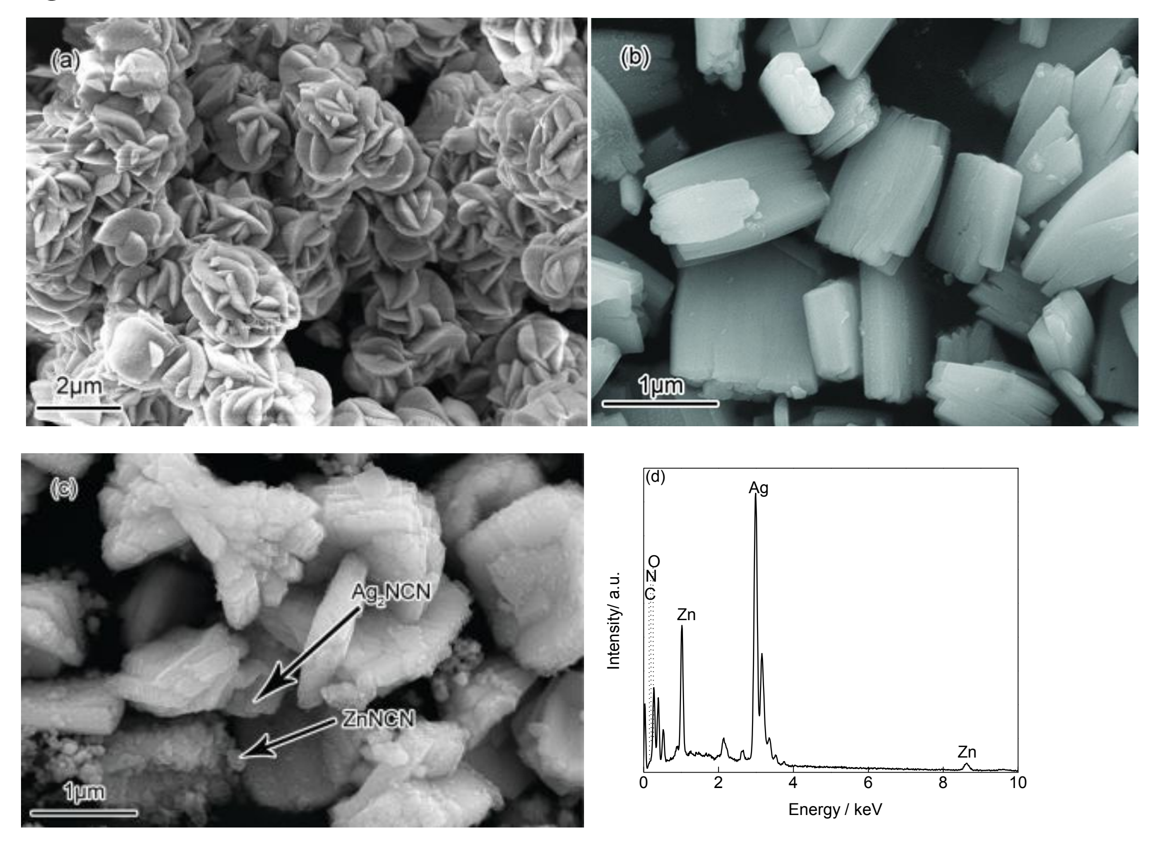
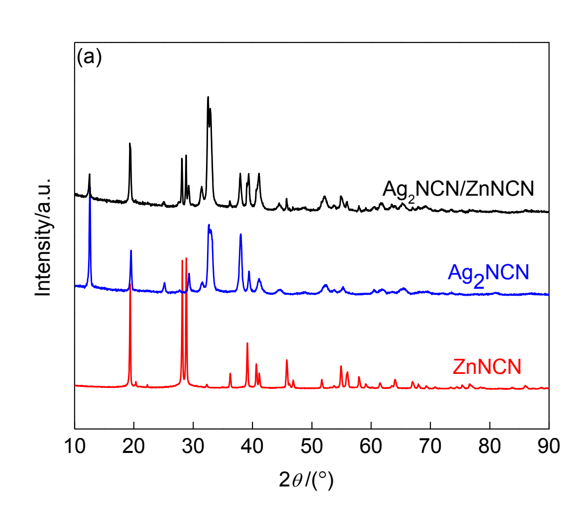


图 1　ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 颗粒的 SEM 像及 EDS

Fig.1 SEM images of ZnNCN (a)，Ag_2NCN (b) and Ag_2NCN/ZnNCN (c) and EDS of Ag_2NCN/ZnNCN composites (d)

图 2a 为 ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的 XRD 谱。可见，ZnNCN 的 XRD 谱与其标准 XRD 数据(PDF01-0788)衍射峰位置基本一致，唯一差别是在 2θ=28.05° 和 28.69° 出现 2 个强度相等的峰。其中 28.69° 的峰为 ZnNCN 晶体的衍射峰，28.05° 的峰为碳二亚胺锌([Zn-N=C=N])的衍射峰[25]。根据文献[25]报道，[Zn-N-C≡N]和[Zn-N=C=N]为同分异构体，具有相同的化学组成和相似的晶体结构，但是由于碳二亚胺离子($[N=C=N]^{2-}$)和单氰胺离子($[N≡C–N]^{2-}$)结构中 N-C 键长不同，导致晶格参数略有不同，在 ZnNCN 固体结构中 2 晶体结构共存。对比 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的 XRD 谱，可以观察到 ZnNCN 特征衍射峰和 Ag_2NCN 特征衍射峰 (PDF70-523)。XRD 分析结果证明了复合颗粒由 ZnNCN 和 Ag_2NCN 2 种晶体结构组成。

图 2b 为 ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的红外光谱（FT-IR）。3 种颗粒的 FT-IR 吸收峰位置相近。以 ZnNCN 为例，2043 cm^{-1} 吸收峰是$[NCN]^{2-}$不对称伸缩振动产生的峰，1242 cm^{-1} 吸收峰为$[NCN]^{2-}$对称伸缩振动吸收峰，677 cm^{-1} 是$[NCN]^{2-}$变形振动吸收峰[24]。此外，3421 cm^{-1} 是-OH 伸缩振动吸收峰，1629 cm^{-1} 是 ZnNCN 表面吸附水分子的弯曲振动吸收峰，说明合成的 ZnNCN 颗粒表面含有部分-OH。Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的 FT-IR 与单一 ZnNCN 以及 Ag_2NCN 颗粒的 FT-IR 相比较，$[NCN]^{2-}$不对称伸缩振动吸收峰从 2043 cm^{-1} 红移至 1971 cm^{-1}。此外，复合颗粒没有出现新的特征吸收峰，说明 ZnNCN 与 Ag_2NCN 之间没有形成特定的共价键，而是以弱物理相互作用形成复合颗粒。



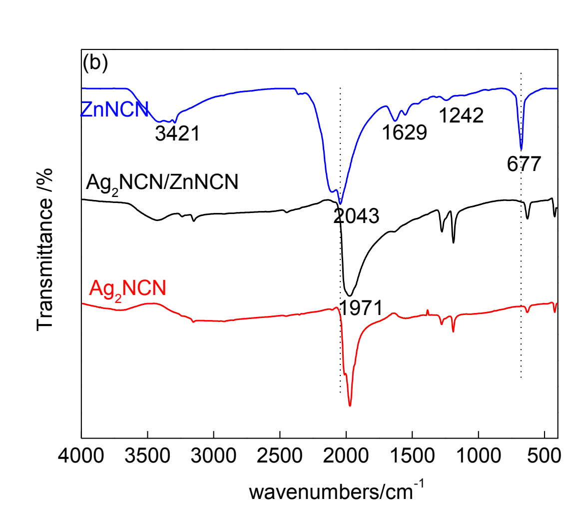


图 2 ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 颗粒的 XRD 谱和红外光谱(FT-IR)

Fig.2 XRD spectra (a) and FT-IR spectra (b) of ZnNCN, Ag_2NCN and Ag_2NCN/ZnNCN particles

ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的的紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸收光谱如图 3a 所示。可以观察到，ZnNCN 的带隙跃迁吸收峰小于 250 nm，说明 ZnNCN 具有较强的紫外光吸收能力。与单一 ZnNCN 相比较，单一 Ag_2NCN 在可见光区吸收明显增强。

Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒在可见和紫外光区都出现较强的吸收峰，说明该复合颗粒具有优异的紫外和可见光响应活性。

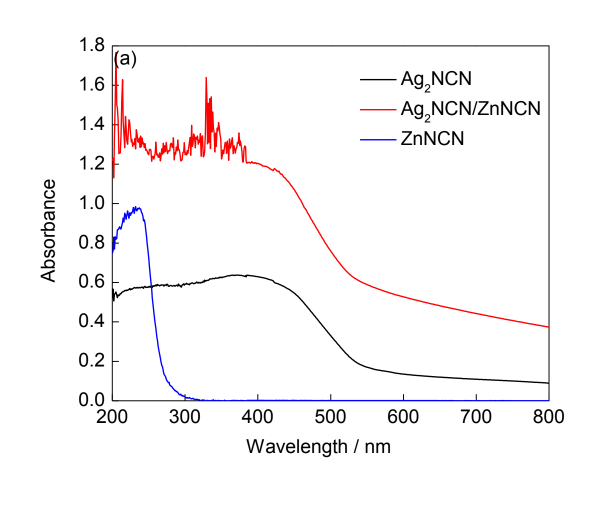
对于直接跃迁型半导体，其吸收带边的吸光度满足式(3)[26]：

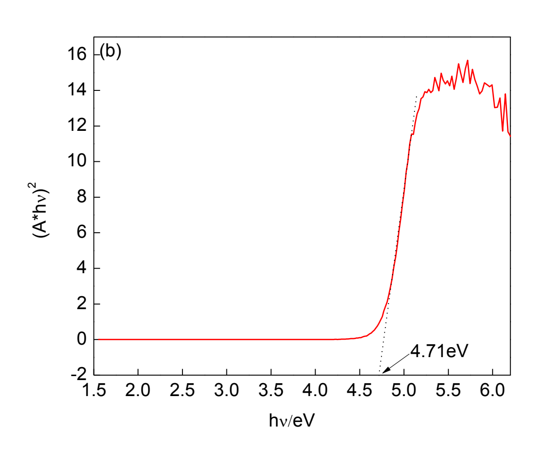
$$A=\frac{C(h\nu-E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (3)$$

式中，C为比例系数，A表示吸光度，h为Plank常数，ν为入射光子的频率，E_g为禁带宽度。将式(3)进行数学变换，得到式(4)：

$$(A\times h\nu)^2=C(h\nu-E_g) \quad (4)$$

取 C=1，以$(A\times h\nu)^2$为纵坐标，$h\nu$ 为横坐标，得到$(A\times h\nu)^2$相对 $h\nu$ 的关系曲线，将带边曲线切线部分外延至$(A\times h\nu)^2$=0，与 x 轴的交点即为能带宽度 E_g。根据图 3a 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱中吸光度 A 和对应的波长 λ 值，进行数学变换，得到花瓣状 ZnNCN 颗粒和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的$(A\times h\nu)^2$相对 $h\nu$ 的关系曲线，分别如图 3b、c 所示。确定 ZnNCN 的禁带宽度 Eg=4.71 eV，Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒的 E_g=2.05 eV，小于单一 Ag_2NCN 的禁带宽度(2.42 eV)[24]。





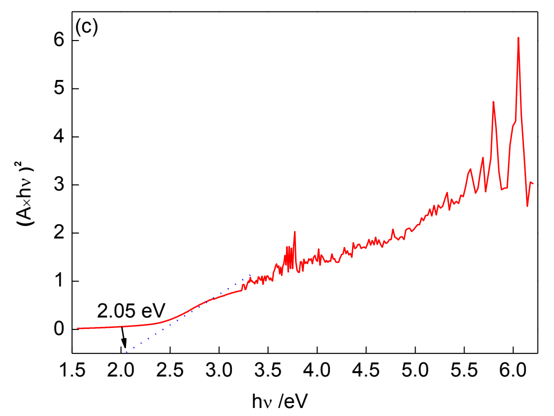


图 3 ZnNCN、Ag_2NCN 和 Ag_2NCN/ZnNCN 颗粒的紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸收光谱和$(A\times h\nu)^2$相对 $h\nu$ 变化

关系曲线 FT-IR 光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of ZnNCN, Ag_2NCN and Ag_2NCN/ZnNCN particles (a), and corresponding curves of $(A\times h\nu)^2$ *vs* hν of ZnNCN (b) and Ag_2NCN/ZnNCN (c) particles (*A*—absorbance, *h*—Planck constant, *ν*—frequency)

2.2 Ag_2NCN/ZnNCN 复合光催化剂的光催化性能

图 4 为 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒、单一 ZnNCN 颗粒以及与复合颗粒组成相同的 ZnNCN+Ag_2NCN 混合颗粒对罗丹明 B 光催化降解动力学曲线。可见，3 种光催化剂对于罗丹明 B 具有微弱的表面吸附活性。光照后，在光催化剂作用下，罗丹明 B 溶液的浓度开始显著降低。3 种光催化剂的光催化降解活性遵循以下顺序：Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒>Ag_2NCN+ZnNCN 混合颗粒>单一 ZnNCN 颗粒。其中，Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒表现出最高的光催化活性，光照 30 min 对罗丹明 B 的光催化降解效率达到 95.2% 。根据 Zhao 等[22]报道，单一 Ag_2NCN 纳米颗粒对甲基蓝的可见光催化降解效率在 40 min 接近 100%，Ag_2NCN 微米颗粒对甲基蓝的降解效率在 30 min 只能达到接近 70%; TiO_2/Ag_2NCN 复合颗粒对亚甲基蓝的降解率在 1.5 h 达到 94.1%[24] 。通过文献结果对比，说明合成的 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒对于有机染料分子具有较高的光催化降解活性。

Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒光催化活性高于单一 ZnNCN 颗粒，以及相同配比组成的 ZnNCN+Ag_2NCN 的机械混合物。结合 UV-Vis 漫反射吸收光谱（图 3a），复合颗粒异质结构的形成降低了带隙能，使得复合颗粒对于可见光吸收能力增强，在相同光照强度下，使得光生电子和空穴产额增加，光催化活性增强；此外，异质结构的形成可能促进光生电子和空穴的分离[24]，促进光催化效率的提高。

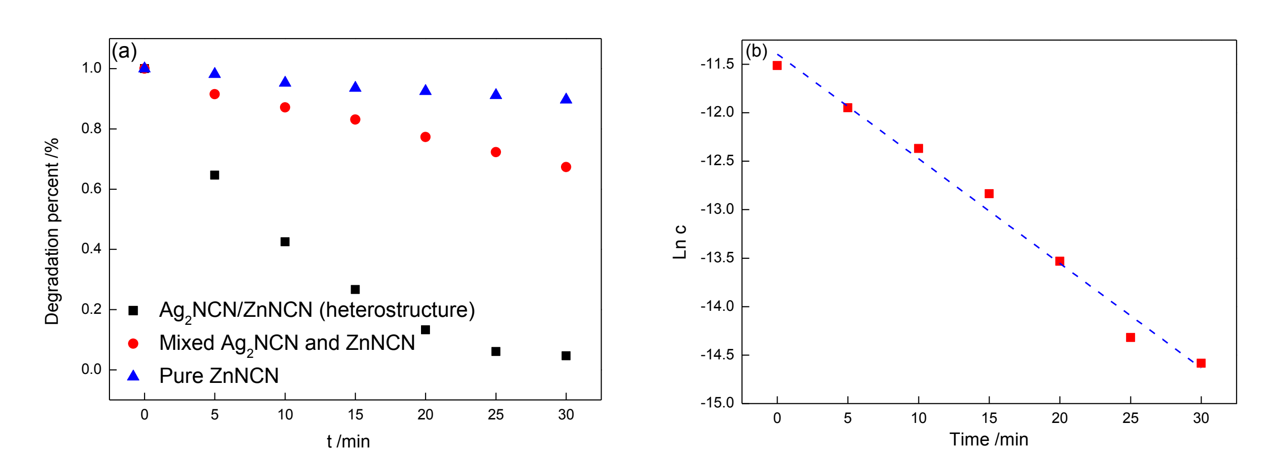


图 4 3 种光催化剂对罗丹明 B 的光催化降解动力学曲线和一级动力学方程对于 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒光催化动力学拟合曲线

Fig.4 Photocatalytic kinetics of Rhodamine B by three kinds of photocatalysts (a) and Fitting curve of degradation kinetics data of Rhodamine B by Ag_2NCN/ZnNCN particles(b) (*c*—equilibrium concentration of Rhodamine B, *k*—rate

constant, *t*—adsorption time)

Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒对罗丹明 B 的光催化降解动力学曲线，符合一级反应动力学特征。按照化学反应一级反应动力学方程：

$$\ln\frac{c_0}{c}=kt \qquad (5)$$

式中，c 和 c_0 分别为罗丹明 B 的平衡浓度和起始浓度，k 为一级反应速率常数，t 为吸附时间。将图 4a 中 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒光催化动力学曲线数据进行拟合，得到的拟合曲线如图 4b 所示。拟合曲线具有较好的线性，线性相关系数 R=0.98386，表明一级动力学方程可以很好地反映 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒对于罗丹明 B 的光催化降解过程，该一级反应的速率常数 k=0.108 min^{-1}。

3 结论

(1) 通过简单的配体交换反应，制备了花瓣状 ZnNCN 颗粒和 Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒新型光催化剂。单一 ZnNCN 颗粒的禁带宽度为 4.66 eV，表现出强的紫外光吸收特性。Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒间形成异质结构，禁带宽度减小到 2.05 eV，具有良好的可见光响应活性。

(2) 在氙灯激发下，Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒表现出增强的光催化降解活性，其光催化活性高于单一 ZnNCN 以及 Ag_2NCN+ZnNCN 机械混合颗粒。30 min 内，Ag_2NCN/ZnNCN 复合颗粒对罗丹明 B 的光催化降解效率达到 95.2%。罗丹明 B 的降解过程表现出一级反应动力学特征，速率常数达到 0.108 min^{-1}。

参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electronchemical photolysis of water at semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37

[2] Carey J H, LawrenceJ, TosineH M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1976, 16: 697

[3] Zhang T T, Qi Y, Liu G, et al. Growth mechanism and photocatalytic activity of $NaNbO_3$ with controllable morphology [J]. Acta Metall. Sin., 2017, 53: 376
(张婷婷，祁 阳，刘刚等. 形貌可控 $NaNbO_3$ 的生长机理和光催化性能 [J]. 金属学报，2017, 53: 376)

[4] Feng X W, Chen H, Jiang F. In-situ ethylenediamine-assisted synthesis of a magnetic iron-basedmetal-organic framework MIL-53(Fe) for visible light photocatalysis [J]. J. Colloid Interface Sci., 2017, 494: 32

[5] Pu Y C, Chou H Y, Kuo W S, et al. Interfacial charge carrier dynamics of cuprous oxide-reducedgraphene oxide (Cu_2O-rGO) nanoheterostructures and their relatedvisible-light-driven photocatalysis [J]. Appl. Catal., 2017, 204B: 21

[6] Martins L M D R S, Alegria E C B A, Hughes D L, et al. Syntheses and properties of hydride–cyanamide and derived hydrogen-cyanamide complexes of molybdenum (IV). Crystal structure of $[MoH_2(NCNH_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2][BF_4]_2$ [J]. Dalton Trans., 2003, 3743

[7] Liu X H, Müller P, Kroll P, et al. Synthesis, structure determination, and quantum-chemical characterization of an alternate HgNCN polymorph [J]. Inorg. Chem., 2002, 41: 4259

[8] CunhaSónia M P R M, Guedes da Silvaa M Fátima C, Pombeiro A J L. Activation of cyanamide by a molybdenum (0) diphosphinic centre. formation of cyanoimide and its reactivity with electrophiles [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 1791

[9] CunhaSónia M P R M, Guedes da Silva M Fátima C, Pombeiro A J L. Mixed dinitrogen−organocyanamide complexes of molybdenum(0) and their protic conversion into hydrazide and amidoazavinylidene derivatives [J]. Inorg. Chem.,2003, 42: 2157

[10] Deb S K, Yoffe A D. Inorganic cyanamides. physical and optical propertiesand decomposition [J]. Trans. Faraday Soc., 1959, 55: 106

[11] Liu X H, Dronskowski R, Kremer R K, et al. Characterization of the magnetic and structural properties of copper carbodiimide, CuNCN, by neutron diffraction and first-principles evaluations of its spin exchange interactions [J]. J. Phys. Chem., 2008, 112C: 11013

[12] Liu X H, Stork L, Speldrich M, et al. FeNCN and $Fe(NCNH)_2$: synthesis, structure, and magnetic properties of a nitrogen-based pseudo-oxide and -hydroxide of divalent iron [J]. Chem. Eur. J.2009, 15: 1558

[13] Liu X H, Krott M, Müller P, et al. Synthesis, crystal structure, and properties of MnNCN, the first carbodiimide of a magnetic transition metal [J]. Inorg. Chem., 2005, 44: 3001

[14] Krott M, Liu X H, Fokwa B P T, et al. Synthesis, crystal-structure determination and magnetic properties of two new transition-metal carbodiimides: CoNCN and NiNCN [J]. Inorg. Chem.,2007, 46: 2204

[15] Cao R, Tatsumi K. Use of dipotassium cyanamide for the synthesis of cyanoimido (NCN^{2-}) complexes of tungsten and cobalt [J]. Chem. Commun., 2002, (18): 2144

[16] Becker M, Nuss J, Jansen M. Synthese und charakterisierung von Natriumcyanamid [J]. Z. Anorg. Allg. Chem.,2000, 626: 2505

[17] Becker M, Jansen M. Synthesis of potassium cyanamide, and crystal structure determination by pareto optimisation of the cost functions 'lattice energy' and 'powder intensities' [J]. Solid State Sci.,2000, 2: 711

[18] Liu X H, Decker A D, Schmitz D, et al. Crystal structure refinement of lead cyanamide and the stiffness of the cyanamide anion [J]. Z. Anorg. Allg. Chem., 2000, 626: 103

[19] Becker M, Jansen M. Synthese und charakterisierung von quecksilbercyanamid [J]. Z. Anorg. Allg. Chem.,2000, 626: 1639

[20] Liao W P, Hu C H, Kremer R K, et al. Formation of complex three- and one-dimensional interpenetrating networks within carbodiimide chemistry: NCN^{2-}-coordinated rare-earth-metal tetrahedra and condensed alkali-metal iodide octahedra in two novel lithium europium carbodiimide iodides$LiEu_2(NCN)I_3$ and $LiEu_4(NCN)_3I_3$ [J]. Inorg. Chem.,2004, 43: 5884

[21] Becker M, Nuss J, Jansen M. Crystal structure and spectroscopic data of silver cyanamide (in German) [J]. Z. Naturforsch. , 2000, 55b: 383

[22] Zhao W, Liu Y F, Liu J J, et al. Controllable synthesis of silver cyanamide as a new semiconductor photocatalyst under visible-light irradiation [J]. J. Mater. Chem.,2013, 1A: 7942

[23] Meng H, Li X X , Zhang X, et al. Fabrication of nanocomposites composed of silver cyanamide and titania for improved photocatalytic hydrogen generation [J]. Dalton Trans., 2015, 44: 19948

[24] Li X, Zhang X, Zhu Z F, et al. Synthesis of TiO_2/Ag_2NCN composite catalysts and their photocatalytic activity under visible light irradiation [J].Chem. J. Chin Univ., 2015, 36: 361

(李 霞, 张 霞, 朱泽峰等. TiO_2/Ag_2NCN 复合光催化剂的制备与可见光催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36: 361)

[25] Kaye K M, Grantham W, Hyett G. A facile route to thin films of zinc carbodiimide using aerosol-assisted CVD [J]. Chem. Vap. Deposition, 2015, 21: 281

[26] Pesika N S, Stebe K J, Searson P C. Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra [J]. Adv. Mater., 2003, 15(15): 1289